

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C11D 3/386, 3/37</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/19161</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 29. Mai 1997 (29.05.97)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP96/04921  <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 11. November 1996 (11.11.96)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 195 43 196.0      20. November 1995 (20.11.95)    DE  <b>(71) Anmelder:</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).  <b>(72) Erfinder:</b> WEISS, Albrecht; Forellenweg 37, D-40764 Langenfeld (DE). MEINE, Georg; Hofstadt 4, D-40822 Mettmann (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(54) Title:</b> ENZYME PREPARATION CONTAINING A SOIL-REPELLENT POLYMER  <b>(54) Bezeichnung:</b> SCHMUTZABWEISENDES POLYMER ENTHALTENDE ENZYMZUBEREITUNG  <b>(57) Abstract</b> <p>Claimed is a granular enzyme preparation suitable for incorporation in washing and cleaning agents, the preparation containing enzymes and inorganic and/or organic carrier material plus, optionally, granulation auxiliaries. The preparation is characterized in that it contains an additional constituent suitable for washing and cleaning, viz: a soil-repellent polymer.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Es wird ein für die Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel geeignetes Enzymgranulat beansprucht, das Enzym und anorganisches und/oder organisches Trägermaterial sowie gegebenenfalls Granulierhilfsmittel enthält und dadurch gekennzeichnet ist, daß es neben dem Enzym einen weiteren für den Wasch- und Reinigungsvorgang geeigneten Bestandteil, nämlich schmutzabweisendes Polymer, enthält.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

### Schmutzabweisendes Polymer enthaltende Enzymzubereitung

Die Erfindung betrifft ein Enzymgranulat, welches schmutzabweisendes Polymer enthält, ein Verfahren zu seiner Herstellung und die Verwendung des Granulats in festen Wasch- und Reinigungsmitteln.

Waschmittel enthalten neben den für den Waschprozess unverzichtbaren Inhaltsstoffen wie Tensiden und Buildermaterialien in der Regel weitere Bestandteile, die man unter dem Begriff Waschlfsstoffe zusammenfassen kann und die so unterschiedliche Wirkstoffgruppen wie Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Farbübertragungsinhibitoren umfassen. Zu derartigen Hilfsstoffen gehören auch Substanzen, welche der Wäschefaser schmutzabstoßende Eigenschaften verleihen und die, falls während des Waschvorgangs anwesend, das Schmutzablösevermögen der übrigen Waschmittelbestandteile unterstützen. Gleiches gilt sinngemäß auch für Reinigungsmittel für harte Oberflächen. Derartige schmutzablösevermögende Substanzen werden oft als "Soil-Release"-Wirkstoffe oder wegen ihres Vermögens, die behandelte Oberfläche, zum Beispiel der Faser, schmutzabstoßend auszurüsten, als "Soil-Repellents" bezeichnet. Zu wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit zu Polyesterfasern besonders wirksamen schmutzablösevermögenden Stoffen, die aber auch bei Geweben aus anderem Material die erwünschte Wirkung zeigen können, gehören bestimmte Copolyester. Schmutzablösevermögende Wirkstoffe wie auch ihr Einsatz in Waschmitteln sind seit langer Zeit bekannt.

Enzyme, insbesondere Proteasen, finden ebenfalls ausgedehnte Verwendung in Wasch-, Waschlfs- und Reinigungsmitteln. Üblicherweise kommen die Enzyme dabei nicht als Konzentrate, sondern in Mischungen mit einem Verdünnungs- und Trägermaterial zum Einsatz. Mischt man solche Enzymzubereitungen üblichen Waschmitteln bei, so kann beim Lagern ein erheblicher Abbau der Enzymaktivität eintreten, insbesondere wenn bleichaktive Verbindungen zugegen sind. Das Aufbringen der Enzyme auf Trägersalze unter gleichzeitiger Granulation gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DT 16 17 190 bzw. durch Aufkleben mit nichtionischen Tensiden gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DT 16 17 118 oder wäßrigen Lösungen von Celluloseethern gemäß der

- 2 -

deutschen Offenlegungsschrift DT 17 87 568 führt nicht zu einer nennenswerten Verbesserung der Lagerstabilität, da sich die empfindlichen Enzyme in solchen Aufmischungen in der Regel auf der Oberfläche der Trägersubstanz befinden. Zwar kann die Lagerstabilität wesentlich erhöht werden, wenn man die Enzyme mit dem Trägermaterial umhüllt, bzw. in dieses einbettet und anschließend durch Extrudieren, Pressen und Marumerisieren in die gewünschte Partikelform überführt, wie zum Beispiel in der deutschen Patentschrift DE 16 17 232, der deutschen Offenlegungsschrift DT 20 32 768, und den deutschen Auslegeschriften DE 21 37 042 und DE 21 37 043 beschrieben. Derartige Enzymzubereitungen besitzen jedoch nur mangelhafte Löslichkeitseigenschaften. Die ungelösten Partikel können sich im zu reinigenden Gut verfangen und dieses verunreinigen bzw. sie werden ungenutzt in das Abwasser überführt. Aus der deutschen Offenlegungsschrift DT 18 03 099 bekannte Einbettungsmittel, die aus einem Gemisch fester Säuren bzw. saurer Salze und Carbonaten bzw. Dicarbonaten bestehen und bei Wasserzusatz anfallen, verbessern zwar das Lösungsvermögen, sind aber ihrerseits sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und erfordern daher zusätzliche Schutzmaßnahmen.

Aus der europäischen Patentschrift EP 168 526 sind Enzymgranulate bekannt, die in Wasser quellfähige Stärke, Zeolith und wasserlösliches Granulierhilfsmittel enthalten. In diesem Dokument wird ein Herstellungsverfahren für derartige Formulierungen vorgeschlagen, das im wesentlichen darin besteht, eine von unlöslichen Bestandteilen befreite Fermenterlösung aufzukonzentrieren, mit den genannten Zuschlagstoffen zu versetzen, das entstandene Gemisch zu granulieren und gegebenenfalls das Granulat mit filmbildenden Polymeren und Farbstoffen zu umhüllen. Das Verfahren mit dem dort vorgeschlagenen Zuschlagstoffgemisch wird vorteilhaft mit aufkonzentrierten, zellfreien Fermentationslösungen durchgeführt, die auf einen relativ hohen Trockensubstanzgehalt, beispielsweise 55 Gew.-%, aufkonzentriert worden sind. Außerdem weisen die derart hergestellten Granulate eine so hohe Lösungs- bzw. Zerfallsgeschwindigkeit unter Einsatzbedingungen auf, daß die Granulate teilweise schon bei der Lagerung relativ rasch zerfallen und die Enzyme desaktiviert werden.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 92/11347 sind Enzymgranulate zum Einsatz in körnigen Wasch- und Reinigungsmitteln bekannt, die 2 Gew.-% bis 20 Gew.-% Enzym, 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% quellfähige Stärke, 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% wasserlösliches organisches Polymer als Granulierhilfsmittel, 10 Gew.-% bis 35 Gew.-% Getreidemehl und 3 Gew.-% bis 12 Gew.-% Wasser enthalten. Durch derartige Zuschlagstoffe wird die Enzymverarbeitung ohne größere Aktivitätsverluste möglich und auch die Lagerbeständigkeit der Enzyme in den Granulaten ist zufriedenstellend.

In der internationalen Patentanmeldung WO 94/23005 werden Enzymgranulate für den Einsatz in körnigen Wasch- und Reinigungsmitteln beschrieben. Diese Granulate enthalten Enzym und anorganisches und/oder organisches Trägermaterial sowie carboxymethylcellulose-haltige Granulierhilfsmittel, wobei das Granulierhilfsmittelsystem Alkali-Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgraden von 0,1 bis 1 und Polyethylenglykol und/oder Alkyl- beziehungsweise Alkenylpolyethoxylat mit der Maßgabe enthält, daß, jeweils bezogen auf fertiges Granulat, mindestens 0,5 Gew.-% Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse unter 1000 und/oder Alkyl- beziehungsweise Alkenylpolyethoxylat mit mindestens 20 Ethoxygruppen vorhanden ist, wenn mehr als 2 Gew.-% Alkali-Carboxymethylcellulose enthalten sind.

Die in der internationalen Patentanmeldung WO 92/11347 beschriebenen Enzymgranulate weisen jedoch nicht immer eine so hohe Zerfallsgeschwindigkeit auf, daß bei deren Einsatz in Waschmitteln schon in der Anfangsphase der maschinellen Wäsche genügend Enzym in der Waschflotte vorhanden ist, um enzymatisch entfernbare Anschmutzungen zu beseitigen.

Die Löslichkeit des in der internationalen Patentanmeldung WO 94/23005 beschriebenen Enzymgranulats wird durch das spezielle Granulierhilfsmittelsystem erhöht, welches löslichkeitsvermittelnde beziehungsweise staubbindende Komponenten und kornverfestigende Komponenten in optimierten Verhältnissen enthält.

Die in den voranstehend genannten Druckschriften beschriebenen Enzymgranulate weisen durch Optimierung der Granulierhilfsmittel eine zufriedenstellende

- 4 -

Lagerbeständigkeit sowohl der Enzyme als auch der diese enthaltenden Granulate auf. Die erhöhte Lagerbeständigkeit wird jedoch ausschließlich durch Zusatz von Komponenten erreicht, die keinen Beitrag zur Waschleistung der Mittel leisten, in die die Granulate eingearbeitet werden. Man ist jedoch bestrebt, im Rahmen der Herstellung der Wasch- und Reinigungsmittel Komponenten einzusetzen, die mehr als einen aktiven Wirkstoff enthalten, um die Herstellungskosten zu reduzieren und die Menge der Komponenten, die nicht zur Waschleistung beitragen, zu reduzieren.

Es bestand daher die Aufgabe, ein für die Einarbeitung in insbesondere teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel geeignetes Enzymgranulat zu entwickeln, welches neben dem Enzym einen weiteren für den Wasch- und Reinigungsvorgang geeigneten Bestandteil, nämlich ein schmutzabweisendes Polymer, enthält, und das eine zufriedenstellende Lagerbeständigkeit und Löslichkeit aufweist.

Die Erfindung betrifft demgemäß ein für die Einarbeitung in insbesondere teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel geeignetes Enzymgranulat, enthaltend Enzym und anorganisch und/oder organisches Trägermaterial sowie gegebenenfalls Granulierhilfsmittel, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das Granulat einen für das Wasch- und Reinigungsmittel geeigneten schmutzabweisenden Polymer enthält.

Zu den bekannten schmutzabweisenden Polymeren gehören insbesondere Copolyester, die Dicarbonsäureeinheiten, Alkylenglykoleinheiten und Polyalkylenglykoleinheiten enthalten. Derartige schmutzablösevermögende Copolyester und ihr Einsatz in Waschmitteln sind seit langer Zeit bekannt. So beschreibt zum Beispiel die deutsche Offenlegungsschrift DT 16 17 141 ein Waschverfahren unter Einsatz von Polyethylenterephthalat-Polyoxyethylenglykol-Copolymeren. Die deutsche Offenlegungsschrift DT 22 00 911 betrifft Waschmittel, die Niotensid und ein Mischpolymer aus Polyoxyethylenglykol und Polyethylenterephthalat enthalten. In der deutschen Offenlegungsschrift DT 22 53 063 sind saure Textilausrüstungsmittel genannt, die ein Copolymer aus einer dibasischen Carbonsäure und einem Alkylen- oder Cycloalkylenpolyglykol sowie gegebenenfalls einem Alkylen- oder Cycloalkylenglykol enthalten. Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, in denen die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750

- 5 -

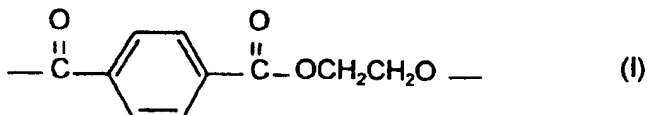
bis 5000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt, und deren Einsatz in Waschmitteln ist in der deutschen Patentschrift DE 28 57 292 beschrieben. Polymere mit Molgewicht 15 000 bis 50 000 aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, wobei die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 1000 bis 10 000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 2:1 bis 6:1 beträgt, können gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DE 33 24 258 in Waschmitteln eingesetzt werden. Das europäische Patent EP 066 944 betrifft Textilbehandlungsmittel, die einen Copolyester aus Ethylenglykol, Polyethylenglykol, aromatischer Dicarbonsäure und sulfonierter aromatischer Dicarbonsäure in bestimmten Molverhältnissen enthalten. Aus dem europäischen Patent EP 185 427 sind Methyl- oder Ethylgruppen-endverschlossene Polyester mit Ethylen-und/oder Propylen-terephthalat- und Polyethylenoxid-terephthalat-Einheiten und Waschmittel, die derartiges Soil-release-Polymer enthalten, bekannt. Das europäische Patent EP 241 984 betrifft einen Polyester, der neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten auch substituierte Ethyleneinheiten sowie Glycerineinheiten enthält. Aus dem europäischen Patent EP 241 985 sind Polyester bekannt, die neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen- und/oder 3-Methoxy-1,2-propylengruppen sowie Glycerineinheiten enthalten und mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen endgruppenverschlossen sind. Die europäische Patentschrift EP 253 567 betrifft Soil-release-Polymere mit einer Molmasse von 900 bis 9000 aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, wobei die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 300 bis 3000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 0,6 bis 0,95 beträgt. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 272 033 sind zumindest anteilig durch C<sub>1-4</sub>-Alkyl- oder Acylreste endgruppenverschlossene Polyester mit Poly-propylenterephthalat- und Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten bekannt. Das europäische Patent EP 274 907 beschreibt sulfoethyl-endgruppenverschlossene terephthalathaltige Soil-release-Polyester. In der europäischen Patentanmeldung EP 357 280 werden durch Sulfonierung ungesättigter Endgruppen Soil-Release-Polyester mit Terephthalat-, Alkylenglykol- und Poly-C<sub>2-4</sub>-Glykol-Einheiten hergestellt. Aus der internationalen Patentanmeldung WO 95/32232 sind schmutzablösevermögende Polyester der allgemeinen Formel  $X-(O-(CHR-)_a)_b[O-OC-Ph-CO-(O-(CHR-)_o)_p]_yO-Y$



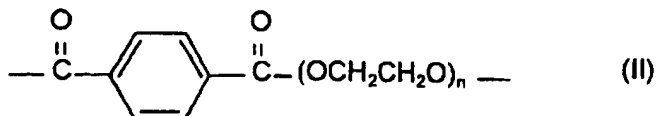
- 6 -

bekannt, in der a eine Zahl von 2 bis 8, b eine Zahl von 1 bis 300, o eine Zahl von 2 bis 8, p eine Zahl von 1 bis 300 und y eine Zahl von 1 bis 500 bedeutet, Ph ein o-, m- oder p-Phenylrest ist, der 1 bis 4 Substituenten, ausgewählt aus Alkylresten mit 1 bis 22 C-Atomen, Sulfonsäuregruppen, Carboxylgruppen und deren Mischungen, tragen kann, R ausgewählt wird aus Wasserstoff, einem Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen und deren Mischungen, und X und Y unabhängig voneinander aus Wasserstoff, Alkyl- und Arylmonocarbonsäureresten mit 5 bis 32 C-Atomen, Hydroxymonocarbonsäureresten mit 2 bis 22 C-Atomen und einem Oligomerisierungsgrad von 1 bis 100 sowie Dicarbonsäurehalbestere, deren zweite Carbonsäuregruppe mit einem Alkohol A-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>-OH verestert ist, bei dem A einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, Z Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 2 C-Atomen und d eine Zahl von 1 bis 40 bedeutet, mit der Maßgabe, daß X und Y nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, wenn R Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 C-Atom, a und/oder o 2 und b und/oder p 1 ist.

Bevorzugt eingesetzte schmutzablösende Polymere sind insbesondere Polymere, welche Ethylenterephthalatgruppen der Formel (I)



und Polyethylenoxidterephthalatgruppen der Formel (II)



worin n eine ganze Zahl von 17 bis 110 bedeutet, enthält, wobei das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxidterephthalat im Polymeren von etwa 50:50 bis etwa 90:10 beträgt.

In diesen bevorzugt eingesetzten Verbindungen liegt das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenoxideinheiten bevorzugt in dem Bereich von 750 bis 5000. Die Poly-

- 7 -

mere können ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 5000 bis etwa 200000 besitzen. Im Polymer können Ethylenterephthalat und Polyethylenoxidterephthalat willkürlich verteilt vorliegen. Besonders bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen Ethylenterephthalat/Polyethylenoxidterephthalat von etwa 65:35 bis etwa 90:10, vorzugsweise von etwa 65:35 bis etwa 80:20, wobei die verknüpfenden Polyethylenoxideinheiten ein Molekulargewicht von 750 - 5000, bevorzugt etwa 1000 bis etwa 3000 und das Polymere ein Molekulargewicht von etwa 10000 bis etwa 50000 aufweist. Beispiele für handelsübliche Polymere dieser Art sind z. B. Milease® T" von ICI United States, Inc., Velvetol® von Rhône-Poulenc und Zelcon® 8037 von DuPont.

Die voranstehend genannten schmutzabweisenden Polymere können durch bekannte Polymersationsverfahren hergestellt werden, wobei die Ausgangsmaterialien in solchen Mengen eingesetzt werden, um die oben genannten Verhältnisse von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxidterephthalat zu erhalten. Beispielsweise können die in der US-Patentschrift US 3 479 212 beschriebenen Verfahren zur Herstellung geeigneter Polymere verwendet werden.

Die Menge der schmutzabweisenden Polymere im Granulat hängt von der im Wasch- und Reinigungsmittel geforderten Gesamtkonzentration der schmutzabweisenden Polymere und der Konzentration der in den Mitteln enthaltenen Granulate ab, die üblicherweise zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, liegt. Schmutzabweisende Polymere sind vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% im erfindungsgemäßen Enzymgranulat enthalten.

Als für das erfindungsgemäße Enzymgranulat geeignete Enzyme kommen in erster Linie die aus Mikroorganismen, wie Bakterien oder Pilzen, gewonnenen Proteasen, Lipasen, Amylasen und/oder Cellulasen sowie sogenannte Bleichenzyme wie zum Beispiel Oxidasen, Laccasen und Peroxidasen in Frage, wobei von Bazillus-Arten erzeugte Proteasen und gentechnisch veränderte Proteasen sowie ihre Gemische mit anderen Enzymen bevorzugt sind. Bevorzugte Enzymgemische sind beispielsweise Gemische aus Protease, Lipase und Cellulase, aus Protease und Cellulase oder aus Protease und

- 8 -

Lipase. Sie können in bekannter Weise durch Fermentationsprozesse aus geeigneten Mikroorganismen gewonnen werden, die zum Beispiel in den deutschen Offenlegungsschrift DE 19 40 488, DE 20 44 161, DE 21 01 803 und DE 21 21 397, den US-amerikanischen Patentschriften US 3 623 957 und US 4 264 738 sowie der europäischen Patentanmeldung EP 006 638 beschrieben sind. Besonders vorteilhaft kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Formulierung der sehr aktiven Proteasen der sogenannten zweiten und höheren Generationen verwendet werden, zu denen beispielsweise Savinase® und aus der internationalen Patentanmeldung WO 91/2792 bekannte Enzyme gehören, deren lagerstabile Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel oft Probleme bereitet. Erfindungsgemäß ist es möglich, die bei den Fermentationsprozessen anfallenden Brühen extrazellulärer Enzyme nach Abtrennen der unlöslichen Begleitstoffe durch Mikrofiltration sowie nachfolgende Aufkonzentration durch Ultrafiltration und gegebenenfalls anschließendes Eindampfen im Vakuum unmittelbar in lagerbeständige, weitgehend geruchlose Granulate zu überführen. Die Entstehung unerwünschter Enzymstäube und die bei zusätzlichen Trocknungsprozessen auftretenden Aktivitätsverluste werden vermieden.

Die Menge der Enzyme im Granulat hängt von der im Wasch- und Reinigungsmittel geforderten Gesamtkonzentration der Enzyme und der Konzentration der in den Mitteln enthaltenen Granulate ab. Enzyme sind in den erfindungsgemäßen Granulaten vorzugsweise in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% enthalten. Falls es sich bei dem erfindungsgemäßen Enzymgranulat um eine proteasehaltige Formulierung handelt, beträgt die Proteaseaktivität vorzugsweise 1 000 PE (PE = Proteaseeinheit, bestimmt nach der in Tenside I (1970), 125 beschriebenen Methode) bis 250 000 PE, besonders bevorzugt 1 000 PE bis 100 000 PE und insbesondere 5 000 PE bis 20 000 PE pro Gramm Enzymgranulat.

Die in den erfindungsgemäßen Granulaten enthaltenen Mengen an schmutzabweisenden Polymeren und Enzymen werden üblicherweise auf die Eigenschaften des fertigen Wasch- und Reinigungsmittels abgestimmt und können in weiten Bereichen variieren.

Als Trägermaterialien sind im Prinzip alle organischen oder anorganischen pulverförmigen Substanzen brauchbar, welche die zu granulierenden Enzyme nicht oder nur tolerierbar wenig zerstören oder deaktivieren und unter Granulationsbedingungen stabil sind. Zu derartigen Substanzen gehören beispielsweise Stärke, Getreidemehl, Cellulosepulver, Cellulosederivate wie z. B. Methyl-, Carboxymethyl- oder Ethylcellulose, Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, Schichtsilikat, zum Beispiel Bentonit oder Smectit, synthetisches, kristallines Schichtsilikat, zum Beispiel SKS-6® (Handelsprodukt der Fa. Hoechst AG, BR Deutschland) und wasserlösliche anorganische oder organische Salze und Säuren, zum Beispiel Alkalichlorid, Alkalisulfat, Alkalicarbonat oder Alkaliacetat, wobei Natrium oder Kalium die bevorzugten Alkalimetalle sind, Citronensäure, Weinsäure, Adipinsäure,  $\text{NaHSO}_4$  usw. Bevorzugt wird ein Trägermaterialgemisch aus in Wasser quellfähiger Stärke, Getreidemehl und gegebenenfalls Cellulosepulver sowie Alkalicarbonat eingesetzt.

Bei der in Wasser quellfähigen Stärke handelt es sich vorzugsweise um Maisstärke, Reisstärke, Kartoffelstärke oder Gemische aus diesen, wobei der Einsatz von Maisstärke besonders bevorzugt ist. Quellfähige Stärke ist in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten vorzugsweise in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 35 Gew.-%, enthalten. Dabei beträgt die Summe der Mengen der quellfähigen Stärke und des Mehls vorzugsweise nicht über 80 Gew.-%, insbesondere 25 Gew.-% bis 65 Gew.-%.

Bei dem Getreidemehl handelt es sich insbesondere um ein aus Weizen, Roggen, Gerste oder Hafer herstellbares Produkt oder um ein Gemisch dieser Mehle, wobei Vollkornmehle bevorzugt sind. Unter einem Vollkornmehl wird dabei ein nicht voll ausgemahlenes Mehl verstanden, das aus ganzen, ungeschälten Körnern hergestellt worden ist oder zumindest überwiegend aus einem derartigen Produkt besteht, wobei der Rest aus voll ausgemahlenem Mehl bzw. Stärke besteht. Vorzugsweise werden handelsübliche Weizenmehl-Qualitäten, wie Type 450 oder Type 550 eingesetzt. Auch die Verwendung von Mehlprodukten der zu vorgenannten quellfähigen Stärken führenden Getreidearten ist möglich, wenn darauf geachtet wird, daß die Mehle aus den ganzen Körnern hergestellt worden sind. Durch die Mehlkompone

- 10 -

Zuschlagstoffgemisches wird bekanntermaßen eine wesentliche Geruchsreduzierung der Enzymzubereitung erreicht, welche die Geruchsverminderung durch die Einarbeitung gleicher Mengen entsprechender Stärkearten bei weitem übertrifft. Derartiges Getreidemehl ist in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten vorzugsweise in Mengen von 10 Gew.-% bis 35 Gew.-%, insbesondere von 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können als weitere Komponente des Trägermaterials vorzugsweise 1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Granulat, eines Granulierhilfsmittelsystems, das Alkali-Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgraden von 0,5 bis 1 und Polyethylenglykose und/oder Alkylpolyethoxylat enthält. In diesem Granulierhilfsmittelsystem sind vorzugsweise, jeweils bezogen auf fertiges Enzymgranulat, 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkali-Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgraden von 0,5 bis 1 und bis zu 3 Gew.-% Polyethylenglykol und/oder Alkylpolyethoxylat enthalten, wobei besonders bevorzugt ist, wenn mindestens 0,5 Gew.-%, insbesondere 0,8 Gew.-% bis 2 Gew.-% Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse unter 1000 und/oder Alkylpolyethoxylat mit mindestens 30 Ethoxygruppen vorhanden ist, falls mehr als 2 Gew.-% Alkali-Carboxymethylcellulose enthalten sind.

Gegebenenfalls können als zusätzliche Bestandteile des Granulierhilfsmittelsystems auch weitere Cellulose- oder Stärkeether, wie Carboxymethylstärke, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose sowie entsprechende Cellulosemischether, Gelatine, Casein, Traganth, Maltodextrose, Saccharose, Invertzucker, Glukosesirup oder andere in Wasser lösliche beziehungsweise gut dispergierbare Oligomere oder Polymere natürlichen oder synthetischen Ursprungs verwendet werden. Geeignete synthetische wasserlösliche Polymere sind Polyacrylate, Polymethacrylate, Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure oder vinylgruppenhaltige Verbindungen, ferner Polyvinylalkohol, teilverseiftes Polyvinylacetat und Polyvinylpyrrolidon. Soweit es sich bei den vorgenannten Verbindungen um solche mit freien Carboxylgruppen handelt, liegen sie normalerweise in Form ihrer Alkalisalze, insbesondere ihrer Natriumsalze, vor. Derartige zusätzliche Granulierhilfsmittel können in den erfindungsgemäßen

- 11 -

Enzymgranulaten in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 8 Gew.-%, enthalten sein. Höhermolekulare Polyethylenglykole, d.h. solche mit einem mittleren Molekulargewicht über 1000, sind zwar als synthetische wasserlösliche Polymere mit staubbindender Wirkung brauchbar, doch bewirken die höhermolekularen Polyethylenglykole eine unerwünschte Erhöhung der benötigten Granulatauflösezeit, so daß diese Substanzen in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten vorzugsweise nicht enthalten sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines für die Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel geeigneten Enzymgranulates.

In einer möglichen Ausführungsform wird ein Enzymgranulat hergestellt durch Extrudieren eines durch Vermischen einer wäßrigen Enzymzubereitung, welche eine gegebenenfalls zuvor durch Mikrofiltration von unlöslichen Bestandteilen befreite, aufkonzentrierte Fermentationsbrühe sein kann, mit schmutzabweisendem Polymer und anorganischem und/oder organischem Trägermaterial als Zuschlagstoff entstandenen Gemisches aus Enzym und schmutzabweisendem Polymer, gegebenenfalls Sphäronisierung des Extrudats in einem Rondiergerät sowie gegebenenfalls Trocknung und Aufbringen einer äußeren Umhüllungsschicht.

In den nach diesem Verfahren erhaltenen Enzymgranulate ist das schmutzabweisende Polymer gleichmäßig mit Enzym und weiteren Bestandteilen im Granulat vermischt.

In einer weiteren Ausführungsform kann das Enzymgranulat erhalten werden durch Extrudieren eines durch Vermischen einer wäßrigen Enzymzubereitung, welche eine gegebenenfalls zuvor durch Mikrofiltration von unlöslichen Bestandteilen befreite, aufkonzentrierte Fermentationsbrühe sein kann, und anorganischem und/oder organischem Trägermaterial als Zuschlagstoff entstandenen Enzym-Vorgemisches, gegebenenfalls Sphäronisierung des Extrudats in einem Rondiergerät sowie gegebenenfalls Trocknung und Aufbringen einer äußeren Umhüllungsschicht, worin man in einer Wirbelschicht aus Extrudat und schmutzabweisendem Polymer und gegebenenfalls weiteren Stoffen zum Umhüllen eine äußere Umhüllungsschicht aufbringt,

wobei mindestens 1 Gew.-% bis etwa 95 Gew.-% schmutzabweisendes Polymer im Überzugssystem enthalten sind.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Granulate bestehen aus einem Kern und einer äußeren Hülle, wobei der Kern das Enzym und die äußere Hülle das schmutzabweisende Polymer enthält.

Eine dritte mögliche Verfahrensvariante stellt eine Kombination der beiden voranstehend beschriebenen Verfahren dar. Das erhaltene Enzymgranulat besteht aus einem Kern und einer äußeren Hülle, wobei das Enzym sich im Kern befindet und das schmutzabweisende Polymer sowohl im Kern als auch in der Umhüllung enthalten ist.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Enzymgranulate geht man vorzugsweise von Fermentbrühen aus, die beispielsweise durch Mikrofiltration von unlöslichen Begleitstoffen befreit werden. Die Mikrofiltration wird dabei vorzugsweise als Querstrom-Mikrofiltration unter Verwendung poröser Rohre mit Mikroporen größer 0,1 µm, Fließgeschwindigkeiten der Konzentratlösung von mehr als 2 m/s und einem Druckunterschied zur Permeatseite von unter 5 bar durchgeführt, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 200 032 beschrieben. Anschließend wird das Mikrofiltrationspermeat vorzugsweise durch Ultrafiltration, gegebenenfalls mit anschließender Vakuumdeindampfung, aufkonzentriert. Die Aufkonzentration kann dabei, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 92/11347 beschrieben, so durchgeführt werden, daß man nur zu relativ niedrigen Gehalten an Trockensubstanz von vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% gelangt. Falls proteasehaltige Fermentationsbrühen eingesetzt werden, beträgt der Proteasegehalt auf dieser Stufe des Konzentrats vorzugsweise 500 000 PE/g bis 1 500 000 PE/g, insbesondere 600 000 PE/g bis 1 000 000 PE/g. Das Konzentrat wird einem zweckmäßigerweise zuvor hergestellten trockenen, pulverförmigen bis körnigem Gemisch der obigen Zuschlagstoffe zudosiert. Dieses Gemisch enthält je nach Herstellungsweise auch das schmutzabweisende Polymer. Der Wassergehalt der Mischung sollte so gewählt werden, daß es sich bei der Bearbeitung mit Rühr- und

Schlagwerkzeugen in körnige, bei Raumtemperatur nicht klebende Partikel überführen und bei Anwendung höherer Drücke plastisch verformen und extrudieren läßt.

Das erhaltene rieselfähige Vorgemisch wird im Prinzip bekannter Weise anschließend in einem Knetter sowie einem angeschlossenen Extruder zu einer plastischen, möglichst homogenen Masse verarbeitet, wobei als Folge der mechanischen Bearbeitung sich die Masse auf Temperaturen zwischen 40 °C und 60 °C, insbesondere 45 °C bis 55 °C erwärmen kann. Das den Extruder verlassende Gut wird durch eine Lochscheibe mit nachfolgendem Abschlagmesser geführt und dadurch zu zylinderförmigen Partikeln definierter Größe zerkleinert. Zweckmäßigerweise beträgt der Durchmesser der Bohrungen in einer Lochscheibe 0,7 bis 1,6 mm, vorzugsweise 0,8 bis 1,2 mm. Die in dieser Form vorliegenden Partikel können anschließend getrocknet und mit einem Überzugsystem umhüllt oder direkt ihrer späteren Verwendung zugeführt werden. Es hat sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, die den Extruder und Zerkleinerer verlassenden zylindrischen Partikel anschließend zu sphäronisieren, das heißt sie in geeigneten Vorrichtungen abzurunden und zu entgraten. Man kann hierzu eine Vorrichtung verwenden, die aus einem zylindrischen Behälter mit stationären, festen Seitenwänden und einer bodenseitig drehbar gelagerten Reibplatte besteht. Vorrichtungen dieser Art sind unter der Warenbezeichnung Marumerizer® in der Technik bekannt und beispielsweise in den deutschen Auslegeschriften DE 21 37 042 und DE 21 37 043 beschrieben. Anschließend können eventuell auftretende staubförmige Anteile mit einer Korngröße unter 0,1 mm, insbesondere unter 0,4 mm sowie eventuelle Grobanteile mit einer Korngröße über 2 mm, insbesondere über 1,6 mm durch Sieben oder Windsichten entfernt und gegebenenfalls in den Herstellungsprozeß zurückgeführt werden. Nach der Sphäronisierung werden die Kügelchen kontinuierlich oder chargenweise, vorzugsweise unter Verwendung einer Wirbelschichttrockenanlage, bei Zulufttemperaturen von vorzugsweise 35 °C bis 50 °C und insbesondere bei einer Produkttemperatur von nicht über 42 °C bis zum gewünschten Restfeuchtegehalt von beispielsweise 4 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Granulat, getrocknet.



- 14 -

Nach oder vorzugsweise während der Trocknung können zusätzliche Stoffe zum Umhüllen und Beschichten der Partikel aufgebracht werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das schmutzabweisende Polymer gegebenenfalls zusammen mit anderen geeigneten Hüllstoffen aufgebracht. Geeignete Hüllsubstanzen sind insbesondere die Filmbildner unter den vorgenannten wasserlöslichen organischen Polymeren. Weiterhin lassen sich in diesem Stadium auch Farbstoffe oder Pigmente auf die Partikel aufbringen, um so eine eventuelle Eigenfarbe, die meist vom Enzymkonzentrat herrührt, zu überdecken bzw. zu verändern. Als inertes und physiologisches unbedenkliches Pigment hat sich insbesondere Titandioxid bewährt, das vorzugsweise in wäßriger Dispersion eingebracht wird. Das über die Dispersion aus den Hüllsubstanzen bzw. über eine gegebenenfalls vorhandene Polymer-Lösung zugeführte Wasser wird bei der gleichzeitig vorgenommenen oder anschließend erneut erforderlichen Trocknung wieder entfernt.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein durch Extrusion hergestellter Enzymkern, der erhältlich ist durch Extrudieren eines durch Vermischen einer wäßrigen Enzymzubereitung, welche eine gegebenenfalls zuvor durch Mikrofiltration von unlöslichen Bestandteilen befreite, aufkonzentrierte Fermentationsbrühe sein kann, und anorganischem und/oder organischem Trägermaterial als Zuschlagstoff entstandenen Enzym-Vorgemisches, mit einem teilchenförmig konfektioniertem zweiten Enzym unter Agglomerationsbedingungen vermischt, und der das schmutzabweisende Polymer enthaltende Überzug wird anschließend oder gleichzeitig aufgebracht, wobei die mittlere Teilchengröße des das erste Enzym enthaltenden Extrudatkerns vorzugsweise das 1,1- bis 3-fache, insbesondere das 1,3- bis 2-fache derjenigen des zweiten oder weiteren teilchenförmig konfektionierten Enzyms beträgt. In einer bevorzugten Ausgestaltung dieser Ausführungsform ist das Enzym im Extrudatkern Protease und das in den separat hergestellten, kleineren Teilchen, welche an das Extrudat agglomerieren, enthaltene Enzym Amylase, Lipase, Cellulase, Oxidase und/oder Peroxidase.

Das erfindungsgemäße Enzymgranulat wird vorzugsweise zur Herstellung fester, insbesondere teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel verwendet, die durch einfaches

Vermischen der die schmutzabweisenden Polymere enthaltenden Enzymgranulate mit in derartigen Mitteln üblichen weiteren Pulverkomponenten erhalten werden können. Für die Einarbeitung in teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel weist das Enzymgranulat vorzugsweise mittlere Korngrößen im Bereich von 0,1 mm bis 3 mm, insbesondere 0,4 mm bis 1,6 mm auf.

Die erfindungsgemäß erhaltene Enzymzubereitung besteht normalerweise aus weitgehend abgerundeten, staubfreien Partikeln, die in der Regel ein Schüttgewicht von etwa 500 bis 900 Gramm pro Liter, insbesondere 650 bis 880 Gramm pro Liter, aufweisen. Ihre Enzymaktivität kann, bedingt durch den flexiblen Trocknungssubstanzgehalt der Brühen vor dem Vermischen, mit den Zuschlagstoffen, bei Einsatz von proteasehaltigen Fermenterbrühen auf Werte im Bereich von vorzugsweise 150 000 bis 350 000 Proteaseeinheiten pro Gramm (PE/g), insbesondere 160 000 PE/g bis 300 000 PE/g, eingestellt werden. Die erfindungsgemäßen Granulate zeichnen sich durch eine sehr hohe Lagerstabilität, insbesondere bei Temperaturen über Raumtemperatur und hoher Luftfeuchtigkeit, sowie ein rasches Lösungsverhalten in der Waschflotte aus. Vorzugsweise setzen die erfindungsgemäßen Granulate 100 % ihrer Enzymaktivität innerhalb von 3 Minuten, insbesondere innerhalb von 90 Sekunden bis zu 2 Minuten, in Wasser bei 25 °C frei.

### **Beispiele**

#### **Beispiel 1**

Durch Fermentation von nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO 91/2792 beschriebenen Verfahren durch Transformation einer Gensequenz aus *Bacillus lentus* DSM 5483 modifiziertem *Bacillus licheniformis* (ATCC 53926) wurde analog dem in der deutschen Patentschrift DE 29 25 427 angegebenen Verfahren eine biomassehaltige Fermenterbrühe erhalten, die ca. 65 000 Proteaseeinheiten pro Gramm (PE/g) enthält. Diese wurde durch Dekantieren, Querstrom-Mikrofiltration, Ultrafiltration (Trenngrenze bei Molekulargewicht 10 000) und anschließendes Eindampfen im Vakuum gemäß dem in der internationalen Patentanmeldung WO 92/11347 beschriebenen Vorgehen zu einem Proteasegehalt von 700 000 PE/g aufkonzentriert. Der Feststoffgehalt betrug 35

- 16 -

Gew.-%. Die so aufkonzentrierte Fermenterbrühe wurde in einem mit rotierendem Schlagwerkzeug ausgerüsteten Mischer mit den unten aufgeführten Zuschlägen und schmutzabweisendem Polymer (Velvetol®, Handelsprodukt von Rhône-Poulenc) vermischt und in einem mit einer Außenkühlung versehenen Knetter homogenisiert. Die Extrusion der plastischen Masse erfolgte mittels eines mit einer Lochscheibe (Lochdurchmesser 0,9 mm) und einem rotierenden Messer ausgerüsteten Extruder. Man erhielt Extrudate jeweils mit Längen von 0,7 mm bis 1 mm, die in einer Sphäronisierungsvorrichtung (Marumerizer®) während einer Bearbeitungszeit von etwa 1 Minute unter gleichzeitigem Bestäuben mit pulverförmigen Calciumcarbonat (3 Gew.-%) zu abgerundeten Partikeln verformt und entgratet wurden. Das den Sphäronisator verlassende Gut wurde in einem Wirbelschichttrockner bei Temperaturen von 40°C bis 45 °C innerhalb von 15 Minuten auf einen Wassergehalt von 6 Gew.-% getrocknet. durch anschließendes Sieben wurden Partikel mit Teilchengrößen unter 0,4 mm und über 1,6 mm weitgehend entfernt, die dem Prozeß auf der Stufe des Vermischens mit den Zuschlagstoffen wieder zugeführt wurden.

Die Extrudate wurden durch Aufsprühen einer wäßrigen Titandioxidpigment-Suspension während der Wirbelschichttrocknung gecoatet. Man erhielt so ein erfindungsgemäßes Enzymgranulat.

Zusammensetzung des Extrudats:

Fermenterbrühe (Feststoffanteil)	11,2 Gew.-%
Saccharose	2,8 Gew.-%
Cellulose	3,7 Gew.-%
Carboxymethylcellulose	16,6 Gew.-%
Weizenmehl Typ 450	14,4 Gew.-%
Maisstärke	33,5 Gew.-%
Polyethylenglykol (mittleres Molekulargewicht 2000)	7,8 Gew.-%
Schmutzabweisendes Polymer	10,0 Gew.-%

Das so erhaltene Granulat enthielt Protease mit einer Aktivität von 200 000 PE/g.

### Beispiel 2

Es wurde ein Enzymgranulat wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, worin eine Fermenterbrühe mit einem Proteasegehalt von 140 000 PE/g eingesetzt wurde. Das Granulat wies die folgende Zusammensetzung auf:

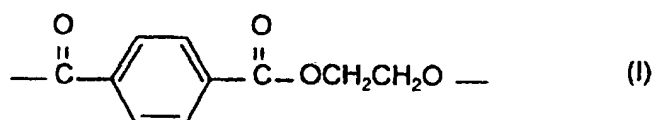
Fermenterbrühe (Feststoffanteil)	13,0 Gew.-%
Saccharose	3,1 Gew.-%
Cellulose	4,0 Gew.-%
Carboxymethylcellulose	18,4 Gew.-%
Weizenmehl Typ 450	16,1 Gew.-%
Maisstärke	36,7 Gew.-%
Polyethylenglykol (mittleres Molekulargewicht 2000)	8,7 Gew.-%

Das erhaltene Granulat wurde durch Aufsprühen einer Dispersion von 95 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, schmutzabweisendem Polymer in 5 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholethoxylat mit 7 Ethylenoxidgruppen gecoatet. Die Hülle wurde auf die Granulatkerne in einer Menge von 30 g Umhüllung auf 70 g Granulatkern aufgebracht.

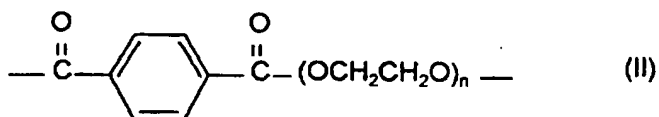
Das Granulat enthielt schmutzabweisendes Polymer in einer Menge von 28,5 Gew.-%, bezogen auf das Granulat, und Protease mit einer Aktivität von 29.400 PE/g.

**Patentansprüche**

1. Für die Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel geeignetes Enzymgranulat, enthaltend Enzym und anorganisches und/oder organisches Trägermaterial sowie gegebenenfalls Granulierhilfsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat ein für Wasch- und Reinigungsmittel geeignetes schmutzabweisendes Polymer enthält.
2. Enzymgranulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das schmutzabweisende Polymer ein Copolyester, der Dicarbonsäureeinheiten, Alkylenglykoleinheiten und Polyalkylenglykoleinheiten enthält, ist
3. Enzymgranulat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das schmutzabweisende Polymer ausgewählt ist aus Polymeren, welche Ethylenterephthalatgruppen der Formel (I)



und Polyethylenoxidterephthalatgruppen der Formel (II)



worin n eine ganze Zahl von 17 bis 110 bedeutet, enthalten, wobei das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxidterephthalat im Polymeren von etwa 50:50 bis etwa 90:10 beträgt.

4. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es Protease, Amylase, Lipase und/oder Cellulase enthält.
5. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es Protease mit einer Aktivität von 150 000 PE bis 350 000 PE, insbesondere 160 000 PE bis 300 000 PE, pro Gramm Enzymgranulat enthält.

- 19 -

6. Verfahren zur Herstellung eines für die Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel geeigneten Enzymgranulates durch Extrudieren eines durch Vermischen einer wäßrigen Enzymzubereitung mit schmutzabweisendem Polymer und anorganischem und/oder organischem Trägermaterial als Zuschlagstoff entstandenen Vorgemisches, enthaltend Enzym und schmutzabweisendes Polymer, gegebenenfalls Sphäronisierung des Extrudats in einem Rondiergerät, sowie gegebenenfalls Trocknung und Aufbringen einer äußeren Umhüllungsschicht.
7. Verfahren zur Herstellung eines für die Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel geeigneten Enzymgranulates durch Extrudieren eines durch Vermischen einer wäßrigen Enzymzubereitung und anorganischem und/oder organischem Trägermaterial als Zuschlagstoff entstandenen Enzym-Vorgemisches, gegebenenfalls Sphäronisierung des Extrudats in einem Rondiergerät, Trocknung und Aufbringen einer äußeren Umhüllungsschicht, wobei man in einer Wirbelschicht aus Extrudat eine äußere Umhüllungsschicht eines Überzugssystems aufbringt, in dem mindestens 1 Gew.-% bis 95 Gew.-% schmutzabweisendes Polymer enthalten sind.
8. Verfahren zur Herstellung eines für die Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel geeigneten Enzymgranulates, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Enzymkern, der durch Extrudieren eines durch Vermischen einer wäßrigen Enzymzubereitung, welche eine gegebenenfalls zuvor durch Mikrofiltration von unlöslichen Bestandteilen befreite, aufkonzentrierte Fermentationsbrühe sein kann, und anorganischem und/oder organischem Trägermaterial als Zuschlagstoff entstandenen Enzym-Vorgemisches erhältlich ist, mit einem teilchenförmig konfektioniertem zweiten Enzym unter Agglomerationsbedingungen vermischt und einen ein schmutzabweisendes Polymer enthaltenden Überzug anschließend oder gleichzeitig aufbringt, wobei die mittlere Teilchengröße des das erste Enzym enthaltenden Extrudatkerns vorzugsweise das 1,1- bis 3-fache, insbesondere das 1,3- bis 2-fache derjenigen des zweiten oder weiteren teilchenförmig konfektionierten, Enzyms beträgt.

- 20 -

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Enzym im Extrudatkern Protease und das in den separat hergestellten, kleineren Teilchen, welche an das Extrudat agglomerieren, enthaltene Enzym Amylase, Lipase, Cellulase und/oder Oxidase ist.
10. Verwendung eines Enzymgranulats nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder hergesatellt nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 9 zur Herstellung fester, insbesondere teilchenförmiger Wasch- und Reinigungsmittel.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 96/04921

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C11D3/386 C11D3/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 33 44 104 A (HENKEL KGAA) 13 June 1985 see claims & EP 0 168 526 A (HENKEL KGAA) cited in the application ---	1,4-7,10
A	DE 43 44 490 A (HENKEL KGAA) 29 June 1995 see claims ---	1-6
A	WO 93 21294 A (PROCTER & GAMBLE ) 28 October 1993 see page 4, line 1 - page 5, line 13; claims 1,5-8 -----	1,2,4-6, 10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 March 1997

Date of mailing of the international search report

22.03.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/04921

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3344104 A	13-06-85	EP 0168526 A	22-01-86
DE 4344490 A	29-06-95	WO 9518208 A	06-07-95
		EP 0736083 A	09-10-96
WO 9321294 A	28-10-93	AU 4279393 A	18-11-93
		AU 4685793 A	03-03-94
		CN 1078747 A	24-11-93
		CN 1084559 A	30-03-94
		CZ 9500167 A	17-01-96
		CZ 9402486 A	17-05-95
		EP 0586354 A	09-03-94
		EP 0641378 A	08-03-95
		FI 950401 A	30-01-95
		HU 69329 A	28-09-95
		HU 71062 A	28-11-95
		JP 7509522 T	19-10-95
		JP 7505670 T	22-06-95
		NO 950316 A	31-03-95
		PL 307272 A	15-05-95
		WO 9403570 A	17-02-94

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/04921

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C11D3/386 C11D3/37

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 33 44 104 A (HENKEL KGAA) 13.Juni 1985 siehe Ansprüche & EP 0 168 526 A (HENKEL KGAA) in der Anmeldung erwähnt ---	1,4-7,10
A	DE 43 44 490 A (HENKEL KGAA) 29.Juni 1995 siehe Ansprüche ---	1-6
A	WO 93 21294 A (PROCTER & GAMBLE ) 28.Oktober 1993 siehe Seite 4, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 13; Ansprüche 1,5-8 -----	1,2,4-6, 10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \* "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - \* "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - \* "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - \* "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - \* "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
  - \* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
  - \* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
  - \* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
  - \* "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19.März 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27.03.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Grittern, A

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/04921

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3344104 A	13-06-85	EP 0168526 A	22-01-86
DE 4344490 A	29-06-95	WO 9518208 A	06-07-95
		EP 0736083 A	09-10-96
WO 9321294 A	28-10-93	AU 4279393 A	18-11-93
		AU 4685793 A	03-03-94
		CN 1078747 A	24-11-93
		CN 1084559 A	30-03-94
		CZ 9500167 A	17-01-96
		CZ 9402486 A	17-05-95
		EP 0586354 A	09-03-94
		EP 0641378 A	08-03-95
		FI 950401 A	30-01-95
		HU 69329 A	28-09-95
		HU 71062 A	28-11-95
		JP 7509522 T	19-10-95
		JP 7505670 T	22-06-95
		NO 950316 A	31-03-95
		PL 307272 A	15-05-95
		WO 9403570 A	17-02-94